

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-221854

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
	5 0 1	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25369
(22) 出願日 平成9年(1997) 2月7日

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 丹 史郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 育合 利明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高解像力を有し、かつパターン上部の窪みを発生させることが無く、基板との密着の良好なレジストパターンを形成する優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

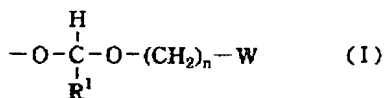
【解決手段】 (a) フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂における該フェノール性水酸基の10～80%が特定の構造の基で置換されている樹脂と、

(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

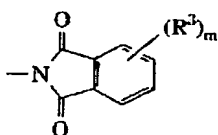
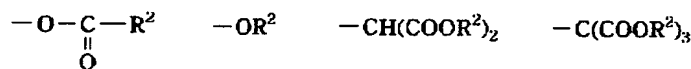
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂における該フェノール性水酸基の10～80%が下記一般式(I)の基で置換されている樹脂と、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式中、 R^1 は炭素数1から4までのアルキル基から選ば



更に、

R^2 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数2から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルケニル基、又は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキ

ルの群から選ばれた置換基を表す、
 R^3 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基またはシアノ基の群から選

ばれた置換基を表す、

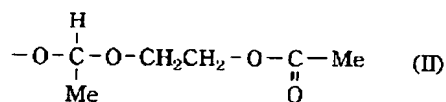
Xはハロゲン原子を表す、

mは1から4までの自然数を表す。

【請求項3】 前記一般式(I)の基が一般式(II)

の基であることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォ

【化3】



【請求項4】 前記フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂が、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

*れた置換基を表す、

Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1つの原子を含有する有機残基、あるいはアミノ基、アンモニウム基、メルカプト基の群から選ばれた原子団である。また、nは1から4までの自然数を表す。

【請求項2】 前記(a)の一般式(I)のWが下記の置換基の群から選ばれた基であることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

10 W:

【化2】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネルなどの製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザ光を用いたリソグラフィのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

【0003】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第29,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0004】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO, N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特

開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0005】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23巻、12頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0006】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0007】特開平2-19847号にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。特開平4-219757号には同様にポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基の20~70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。更に特開平5-249682号にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が示されている。また特開平8-123032号にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォ

トレジスト組成物が示されている。更に、特開平8-253534号にはアセタール基で置換された基を含む、部分架橋ポリマーを用いたフォトレジスト組成物が示されている。

【0008】しかしながら、これらの組成物は、パターン上部に窪みが認められ、サブハーフミクロンオーダーでの集積回路素子の製造には問題があった。更に、パターンと基板との密着性が悪く、微細パターンが倒れるなどの問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、フォトレジスト組成物の公知技術では、パターン上部に窪みが認められ、サブハーフミクロンオーダーでの集積回路素子の製造には問題があり、更に、パターンと基板との密着性が悪く、微細パターンが倒れるなどの問題があるため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は高解像力を有し、かつパターン上部の窪みの発生が無く、基板との密着の良好なレジストパターンを形成する優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

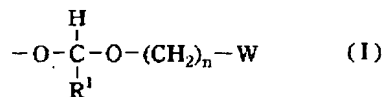
【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定構造を有する置換基で置換されたアルカリ溶解性樹脂バインダーと、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び溶剤よりなるポジ型フォトレジスト組成物を用いることで、高解像力を有し、且つ上記窪みの発生や基板との密着不良等の問題を解決するという知見を得て、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂における該フェノール性水酸基の10~80%が下記一般式(I)の基で置換されている樹脂と、

(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を少なくとも含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化4】



【0012】式中、R¹は炭素数1から4までのアルキル基から選ばれた置換基を表す、Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1つの原子を含有する有機残基、あるいはアミノ基、アンモニウム基、メルカプト基よりなる群から選ばれた原子団を表す、また、nは1から4までの自然数を表す。

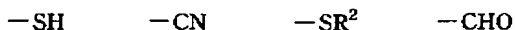
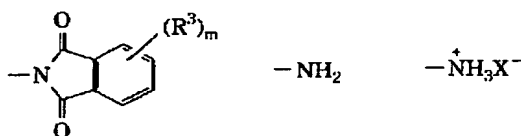
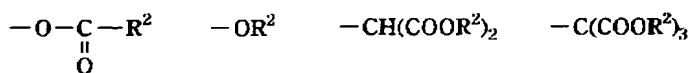
【0013】(2) 前記(a)の一般式(I)のWが下記の置換基の群から選ばれた基であることを特徴とす

る前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

*【0014】

W:

*【化5】

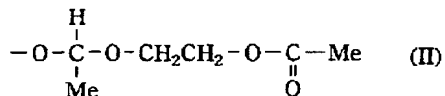


【0015】更に、 R^2 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数2から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルケニル基、又は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基よりなる群から選ばれた置換基を表す、 R^3 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基またはシアノ基よりなる群から選ばれた置換基を表す、 X はハロゲン原子を表す、 m は1から4までの自然数を表す。

【0016】(3) 前記一般式(I)の基が一般式(II)の基であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0017】

【化6】



【0018】(4) 前記フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂が、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか一つに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】

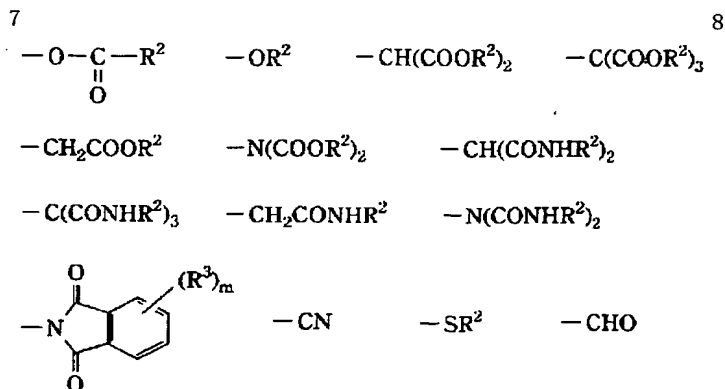
【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、0-、m-又はp-ヒドロキシスチレン、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- α -メチルスチレンを少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体またはそのホモポリマー、あるいは部分的に水素添加された樹脂であることが好まし

く、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合モノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。このアルカリ可溶性樹脂の分子量範囲は3000~80000であり、好ましくは7000~50000である。分子量分布(Mw/Mn)の範囲は1.01~4.0であり、好ましくは1.05~1.20である。この分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合などの手法を用いることが好ましい。

【0020】本発明には上記フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂の水酸基の10~80%を前記一般式(I)の基で置換された樹脂を用いることが必須である。ここで R^1 は炭素数1から4までのアルキル基から選ばれた置換基を表す、Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1つの原子を含有する有機残基、あるいはアミノ基、アンモニウム基、メルカプト基よりなる群から選ばれた原子団を表す。また、 n は1から4までの自然数を表す。より具体的には R^1 はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチルが好ましく、メチルがより好ましい。また、Wの有機残基としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1つの原子と少なくとも1つの炭素原子より構成される。より具体的にはWは以下の基で示される基が好ましい。

【0021】

【化7】



【0022】式中、 R^2 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数2から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルケニル基、又は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基よりなる群から選ばれた置換基を表す、 R^3 は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基またはシアノ基よりなる群から選ばれた置換基を表す、 X はハロゲン原子を表す、 n は1から4までの自然数を示し、2又は3が好ましく、 m は1から4までの自然数を表し、1又は2が好ましい。

【0023】上記 R^2 及び R^3 において、炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が好ましく、メチル、エチルがより好ましい。 R^2 における炭素数2から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルケニル基としてはビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニ

ル、シクロヘキセニル等が好ましく、ビニル、イソプロペニルがより好ましい。アリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル等が好ましく、フェニルがより好ましい。アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル、ベンズヒドリル等が好ましく、ベンジルがより好ましい。これらの、アリール、アラルキル基には、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、アミノ基、エステル基、アミド基等が置換されていても良い。 R^3 における炭素数1から6までの直鎖、分岐あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が好ましく、メトキシおよびエトキシ基がより好ましい。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、塩素、臭素がより好ましい。また、 W は上記に示したように、シアノ基、ホルミル基であってもよい。

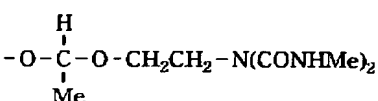
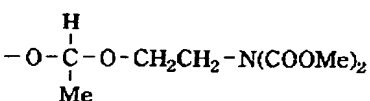
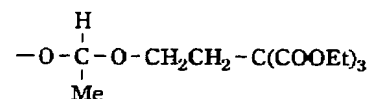
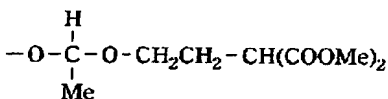
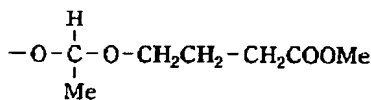
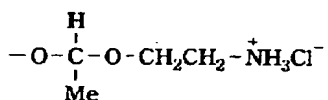
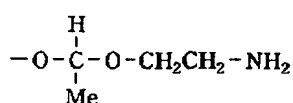
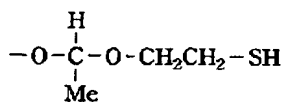
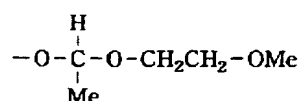
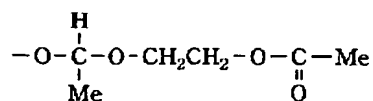
【0024】より具体的な一般式(I)の例を以下に示めすが、これらに限定されるものではない。但し、 Me はメチル基、 Et はエチル基、 Ph はフェニル基を表す。

【0025】

【化8】

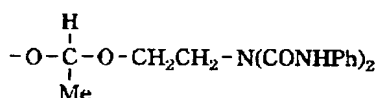
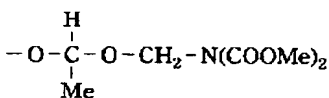
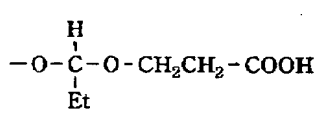
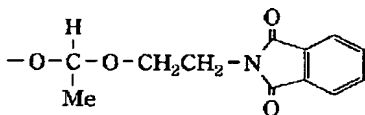
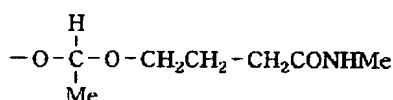
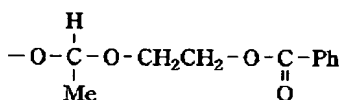
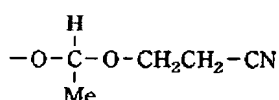
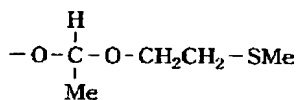
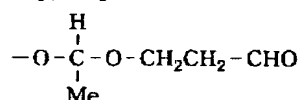
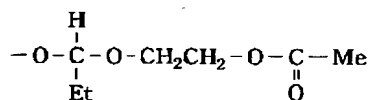
9

10



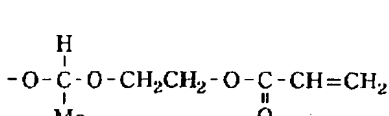
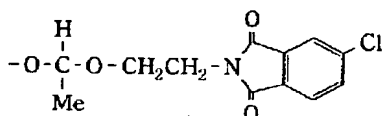
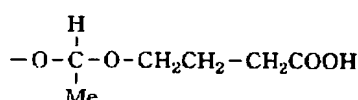
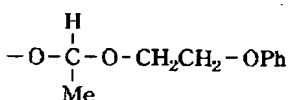
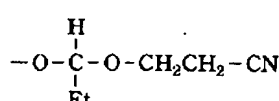
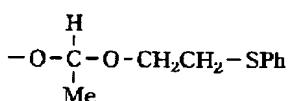
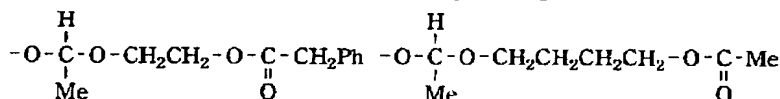
【0026】

* * 【化9】



【0027】

※ ※ 【化10】



【0028】上記置換基を含有する樹脂は、対応するビ 50 ニルエーテルを合成し、テトラヒドロフランなどの適当

11

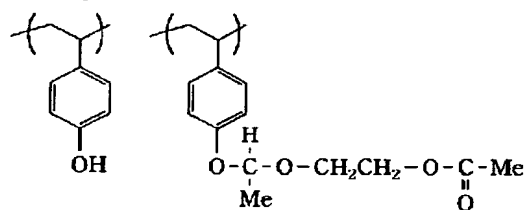
12

な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応するビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応などの方法により合成することができる。

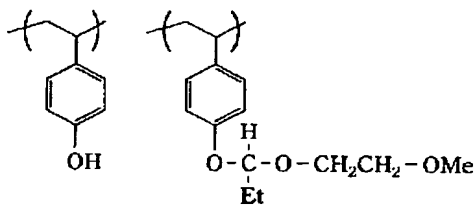
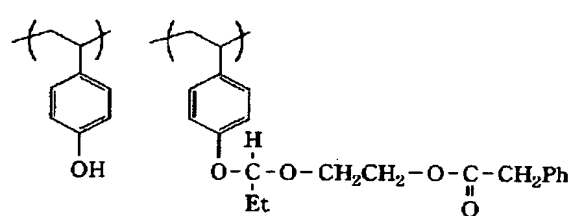
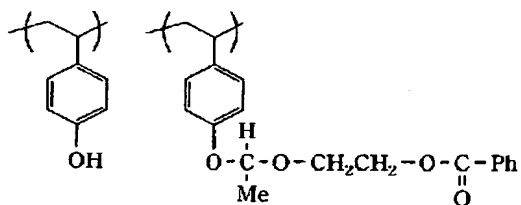
【0029】より具体的なポリマーの構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。M 10 e はメチル基、E t はエチル基、P h はフェニル基、t B u はt-ブチル基、A c はアセチル基を表す。

【0030】

【化11】

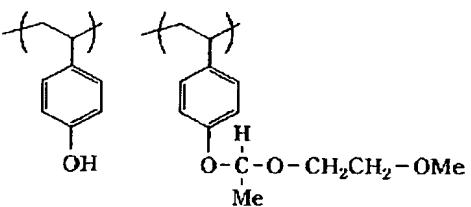
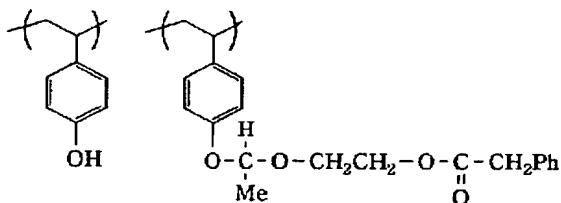


20



【0032】

30 【化13】



40

【0031】

【化12】

(8)

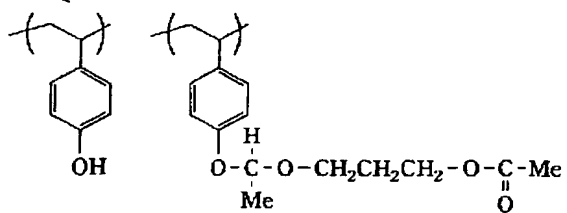
特開平 1 0 - 2 2 1 8 5 4

14

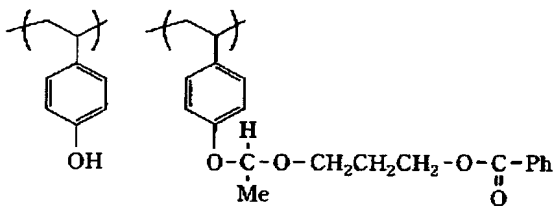
【 0 0 3 3 】

【 化 1 4 】

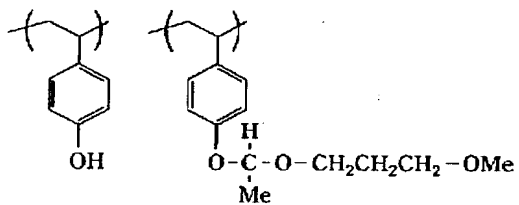
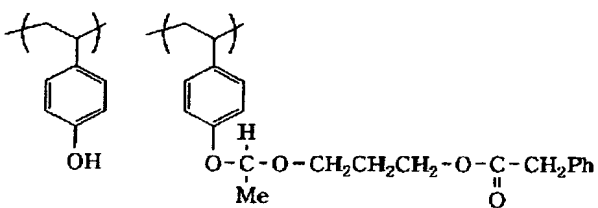
13



10

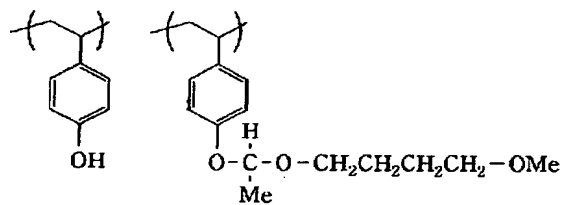
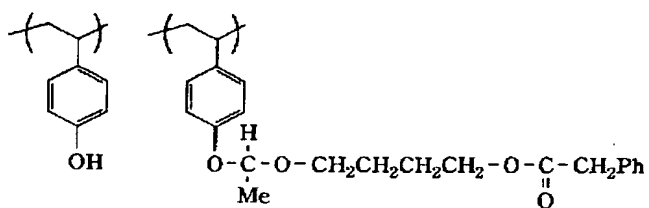
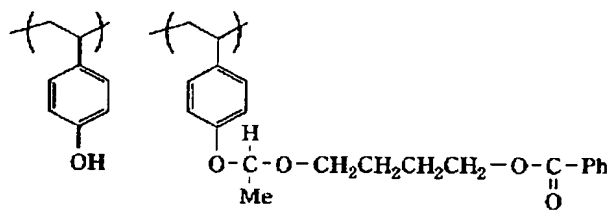
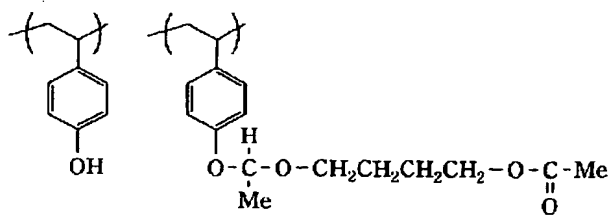


20



15

16

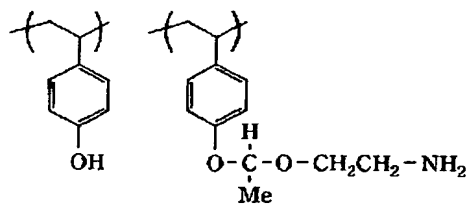
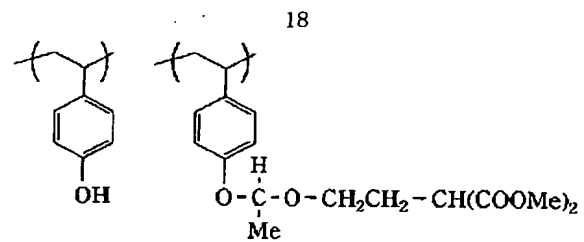
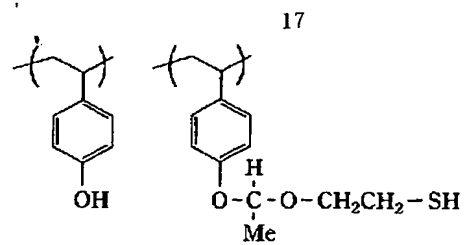


【0034】

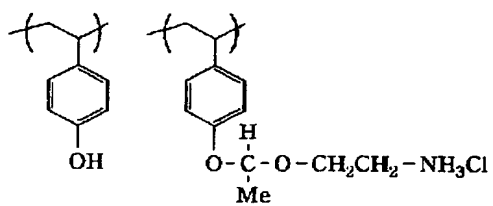
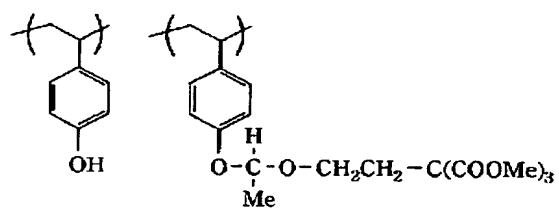
【化15】

(10)

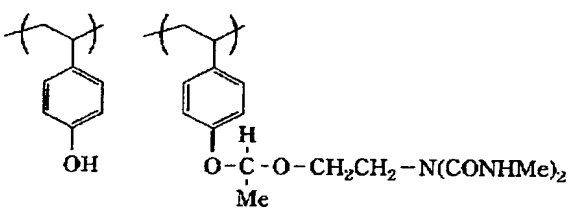
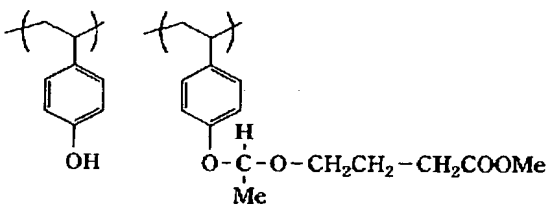
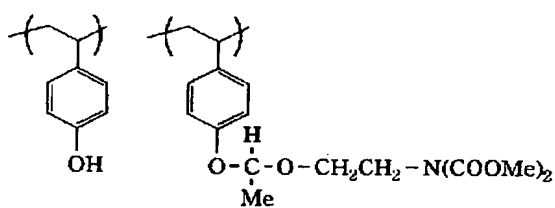
特開平 1 0 - 2 2 1 8 5 4



10



20



【0035】

【化16】

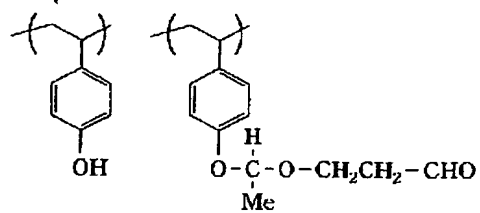
【0036】

30 【化17】

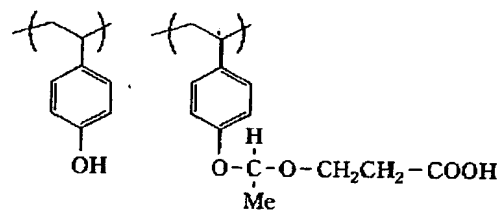
(11)

特開平 10-221854

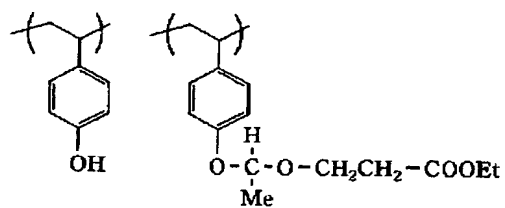
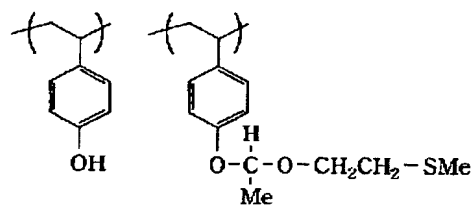
19



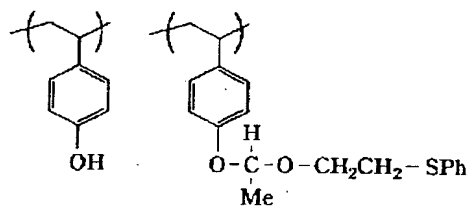
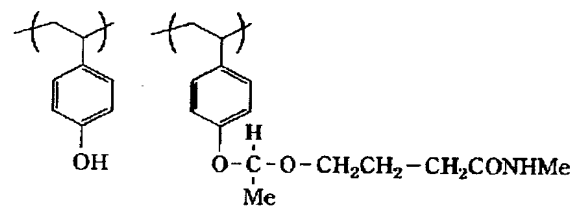
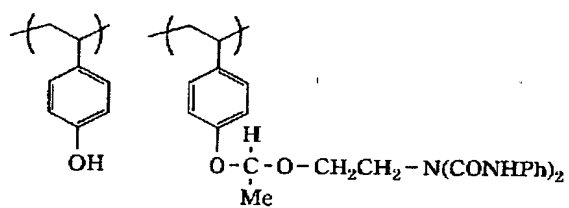
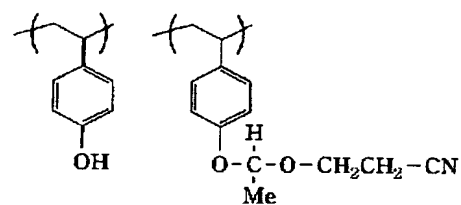
20



10



20



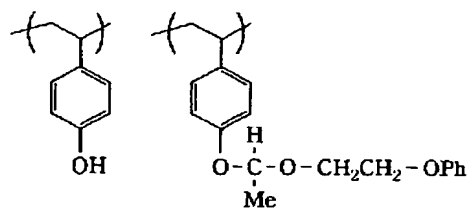
【0037】

【化18】

【0038】

30 【化19】

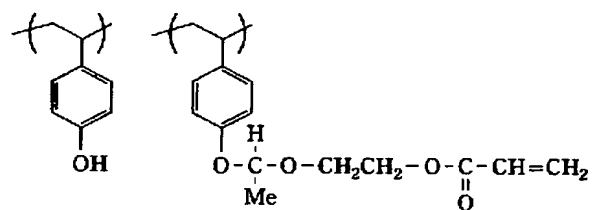
21



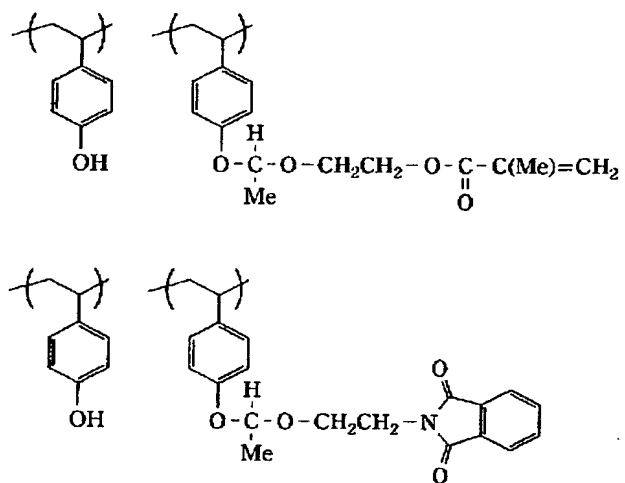
【0039】

【化20】

10

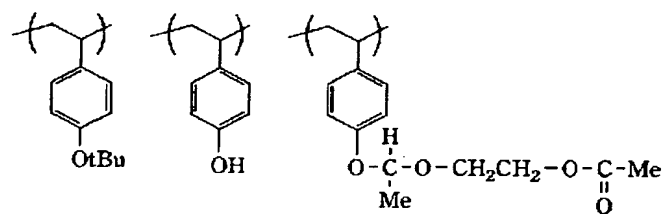
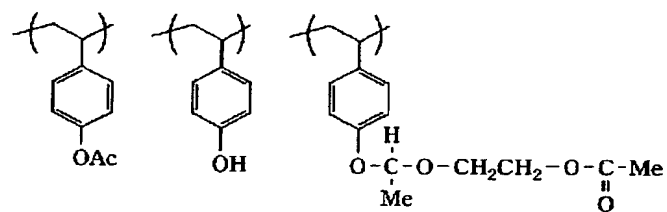
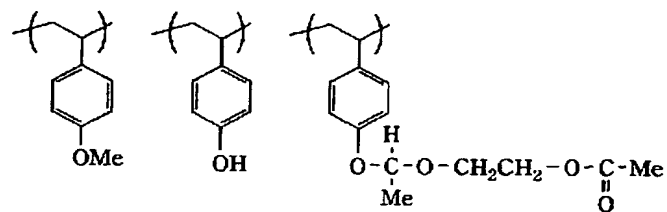
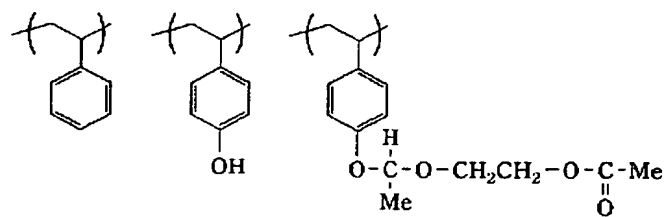


20



23

24

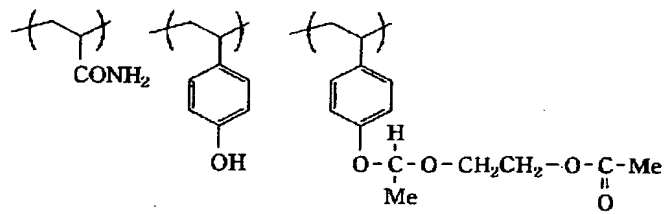
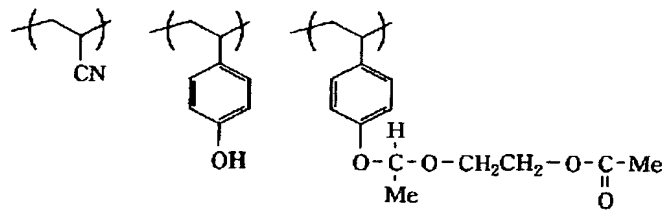
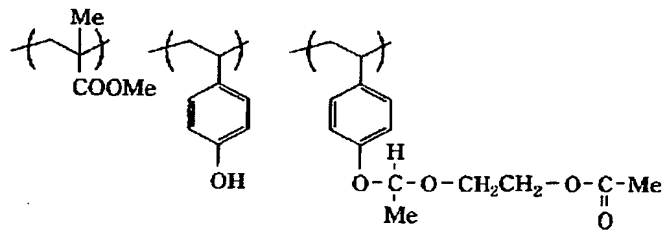
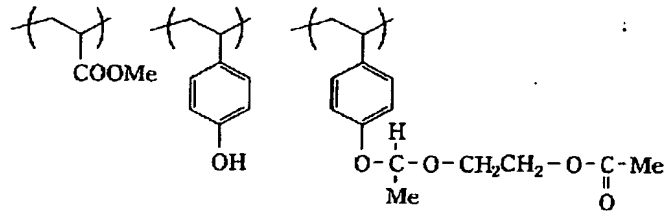


【 0 0 4 0 】

【 化 2 1 】

25

26

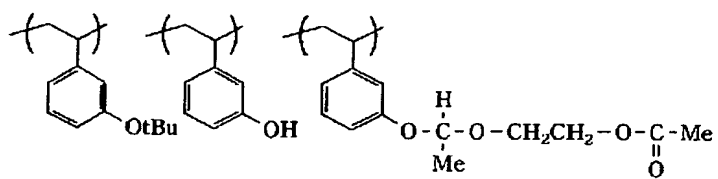
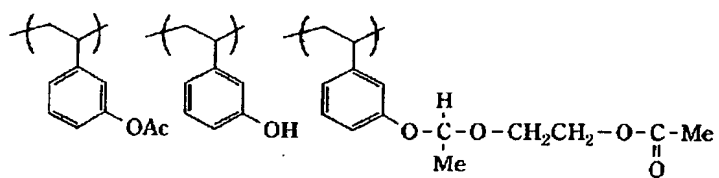
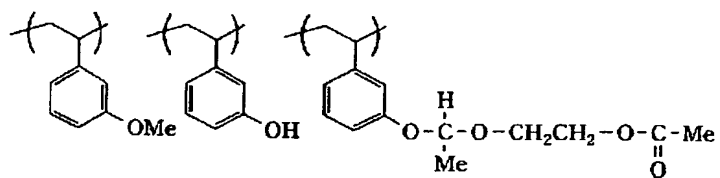
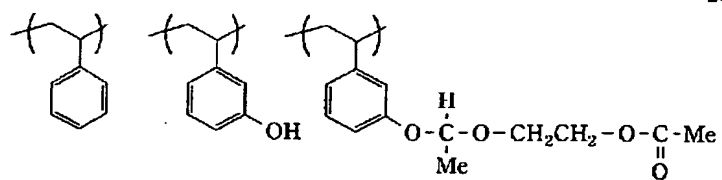


【0041】

30 【化22】

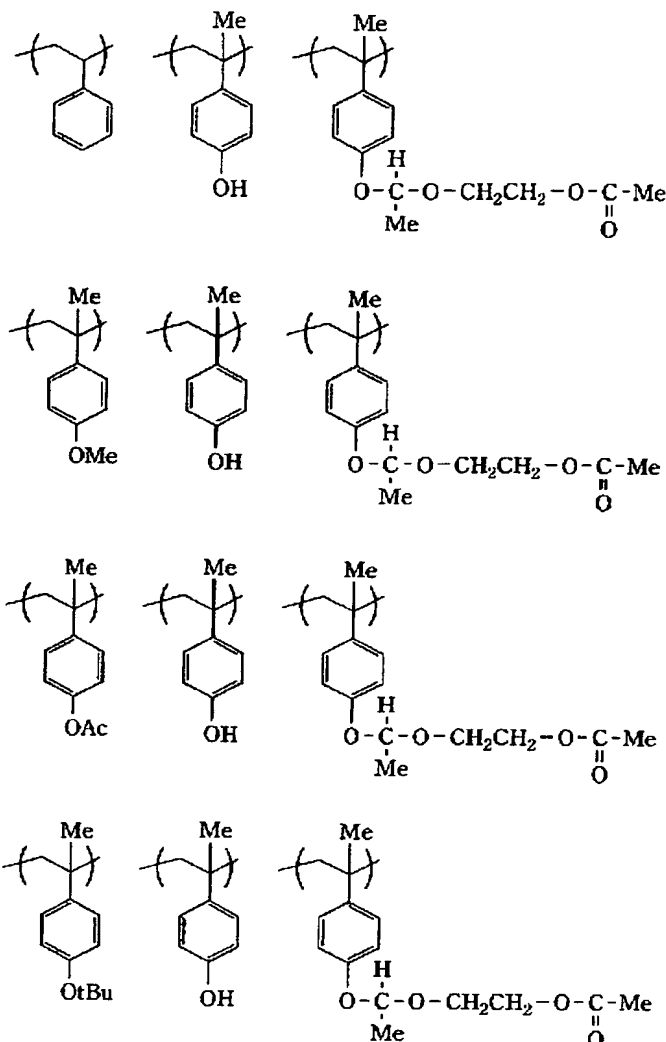
27

28



【0042】

【化23】



【0043】本発明に係わる一般式（I）で示される置換基は、該アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基の10～80%を置換することが必要であり、好ましくは15～60%、更には20～40%置換することが好ましい。上記フェノール性水酸基の一般式（I）の基での置換が、10%未満では十分な露光部と未露光部とのアルカリ溶解速度の変化が得られず、解像力が低下し、80%を超えると、特に、耐熱性が低下し、共に不適である。なお、本発明に係わる樹脂は該アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基（アルカリ可溶化基）を一般式（I）で示される特定の酸分解性基で保護することにより得られるものであり、新規な、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する新規な樹脂である。また、本発明の樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶剤を除く）を基準として40～99重量%、好ましくは60～97重量%である。

【0044】本発明において、組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることがで

き、これにより感度が向上する。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂とする。）とは、アルカリ可溶性樹脂（好ましくは、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂、これらの誘導体）であること、p-ヒドロキシスチレンユニットを含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（p-ヒドロキシスチレン、p/m-ヒドロキシスチレン、p/o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体）、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン樹脂のようなアルキル置換ヒドロキシ樹脂、上記樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物であることが好ましい。

【0045】更に上記樹脂のフェノール核の一部（全フェノール核の30mol%以下）が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アルキル置換ポリヒドロキシ

スチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化物もしくはO-アシル化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、スチレン-ポリヒドロキシスチレン共重合体、水素化ポリヒドロキシスチレンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0046】本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンユニットを含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（p-ヒドロキシスチレン、p/m-ヒドロキシスチレン、p/o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体）、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン樹脂のようなアルキル置換ヒドロキシ樹脂、上記樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水添ノボラック樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0047】本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、p-ヒドロキシスチレンモノマー、m-ヒドロキシスチレンモノマー、o-ヒドロキシスチレンモノマーまたはそれらのオルソ位が炭素数1~4のアルキル置換されたヒドロキシスチレンモノマーの中から選ばれた少なくとも一種以上モノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0048】該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0049】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プ

ロピアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0051】これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0052】本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0053】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J.

V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technology, 1, 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0054】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入し

10

20

30

40

50

た化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

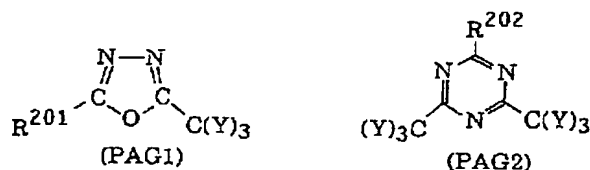
【0055】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0056】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0057】

【化24】

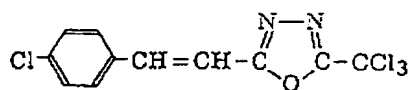


【0058】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0059】

【化25】

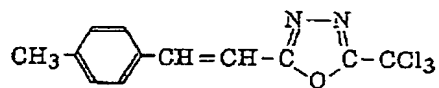
35



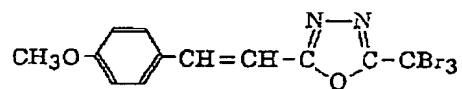
(PAG1-1)

【0060】

【化26】

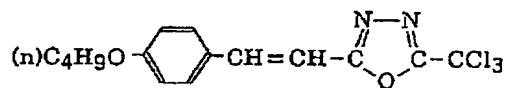


(PAG1-2)

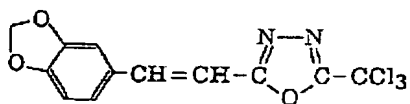


(PAG1-3)

10

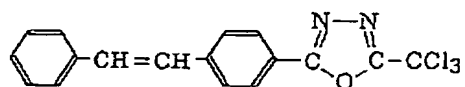


(PAG1-4)

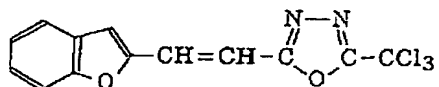


(PAG1-5)

20

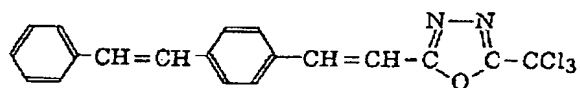


(PAG1-6)

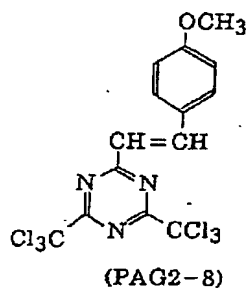
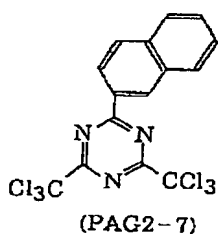
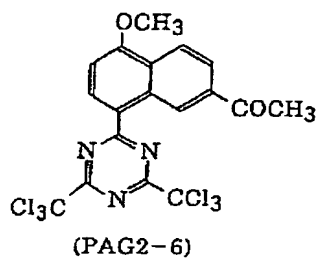
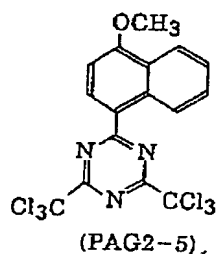
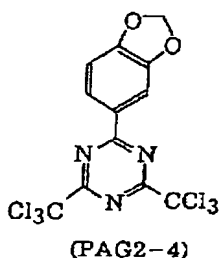
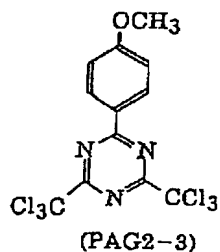
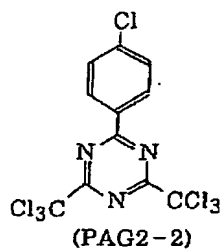
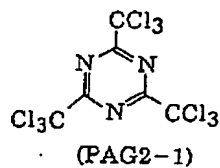


(PAG1-7)

30

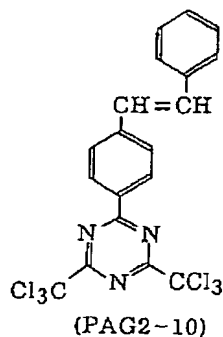
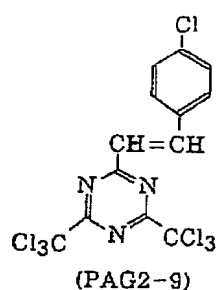


(PAG1-8)



【0061】

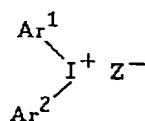
【化27】



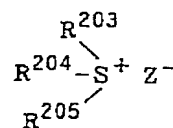
【0062】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0063】

【化28】



(PAG3)



(PAG4)

40 【0064】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0065】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好まし

50 い置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8

のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0066】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0067】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

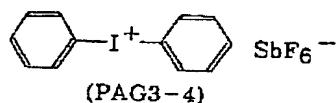
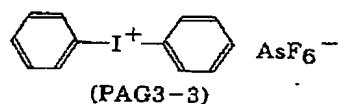
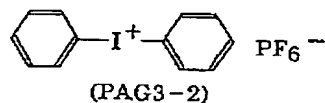
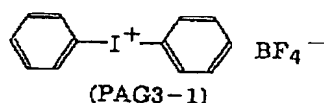
【0068】また、露光後加熱処理までの経時での性能変化(T-TOP形成、線幅変化等)が少ないような光酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式(PAG3)、(PAG4)において、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R^{203} \sim R^{205}$ が置換あるいは未置換のアリール基を表し、 Z^- が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、 Z^- が、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコ

キシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0069】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

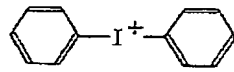
【0070】

【化29】

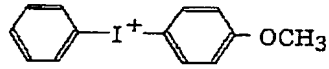
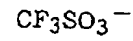


【0071】

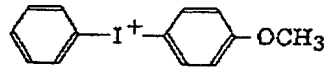
【化30】



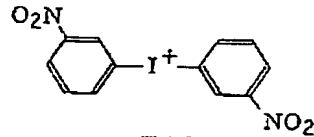
(PAG3-5)



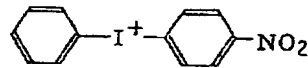
(PAG3-6)



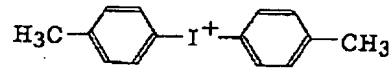
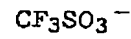
(PAG3-7)



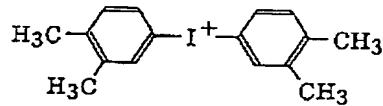
(PAG3-8)



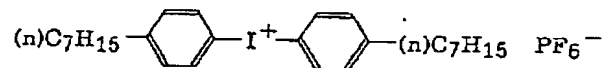
(PAG3-9)



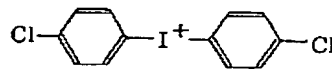
(PAG3-10)



(PAG3-11)



(PAG3-12)

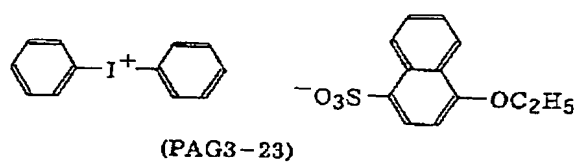
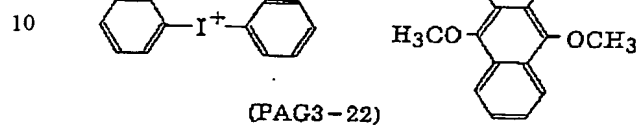
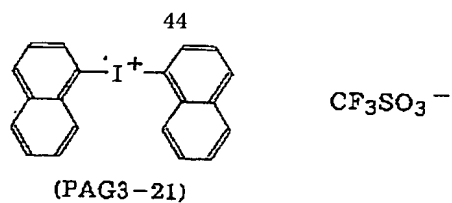
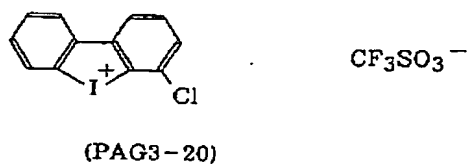
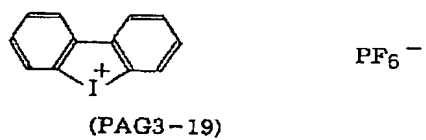
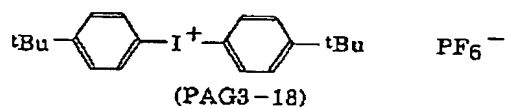
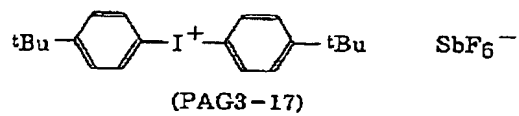
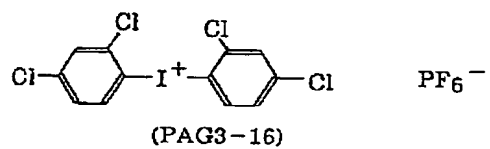
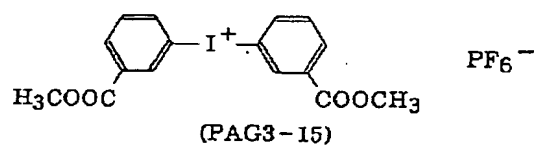
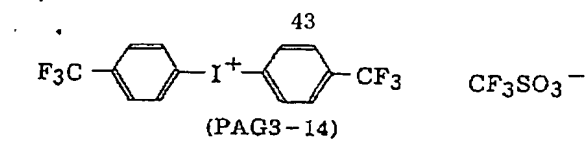


(PAG3-13)

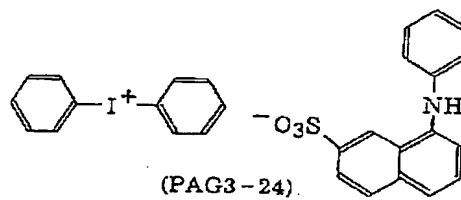


【0072】

【化31】



20



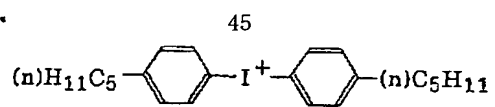
【0074】

【化33】

30

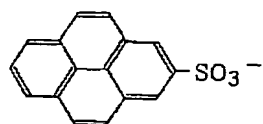
【0073】

【化32】

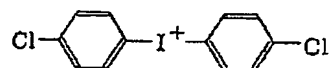


【 0 0 7 5 】

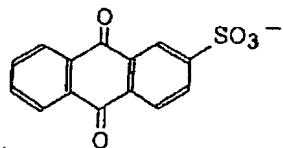
【 化 3 4 】



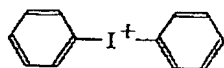
(PAG3-25)



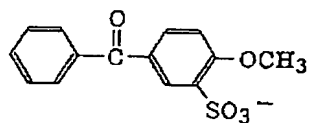
10



(PAG3-26)

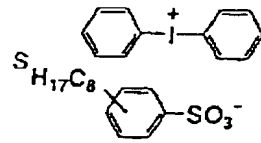


20



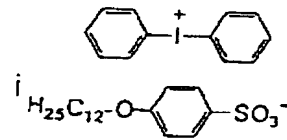
(PAG3-27)

47

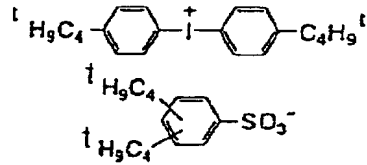


(PAG3-28)

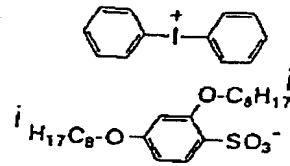
48



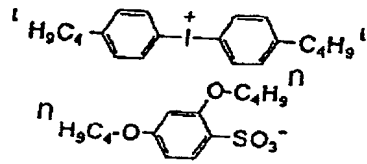
(PAG3-29)



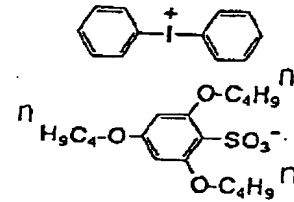
(PAG3-30)



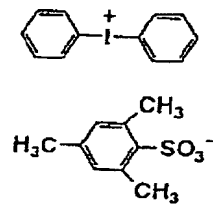
(PAG3-31)



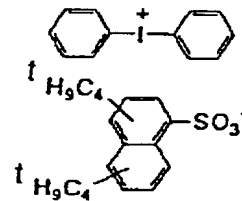
(PAG3-32)



(PAG3-33)



(PAG3-34)

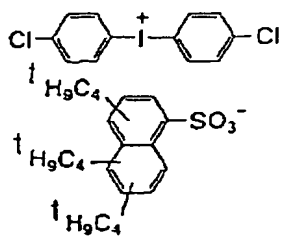


(PAG3-35)

【0076】

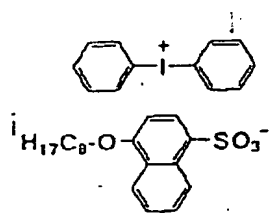
【化35】

49

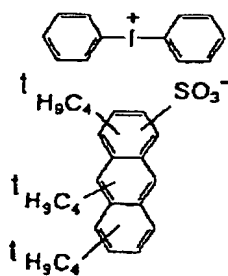


(PAG3-36)

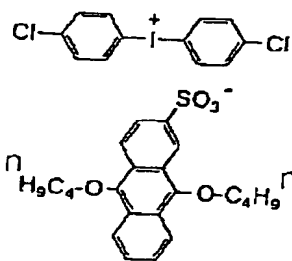
50



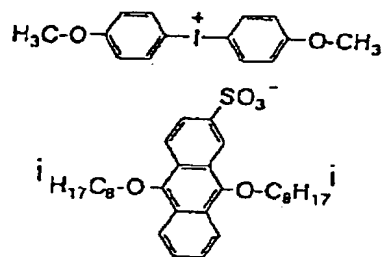
(PAG3-37)



(PAG3-38)



(PAG3-39)

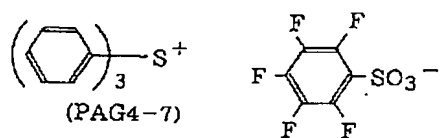
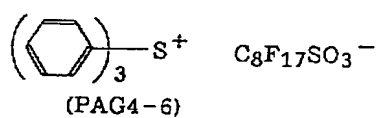
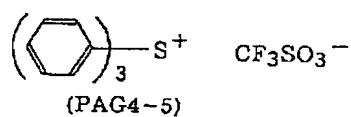
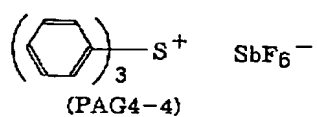
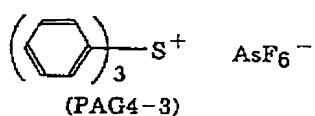
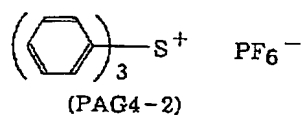
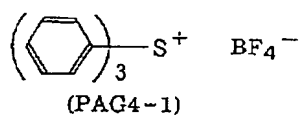


(PAG3-40)

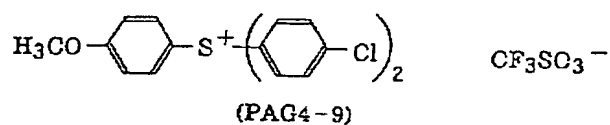
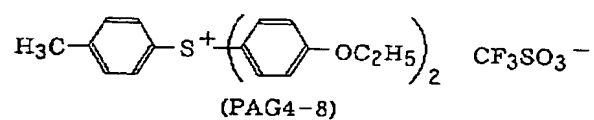
【 0 0 7 7 】

【 化 3 6 】

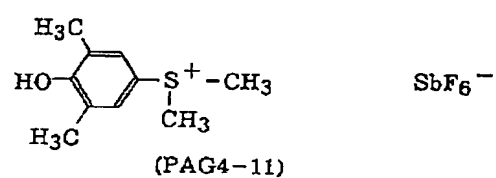
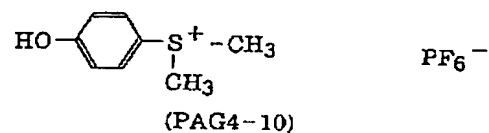
51



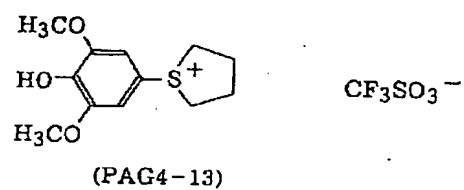
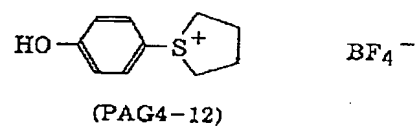
52



10



20



30

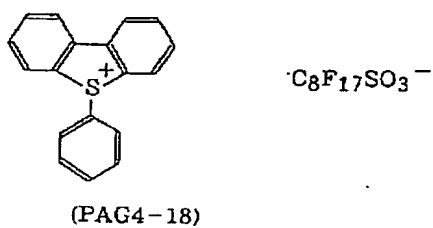
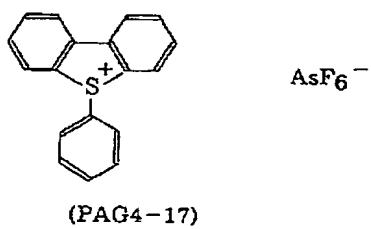
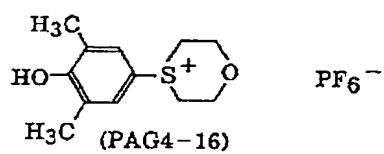
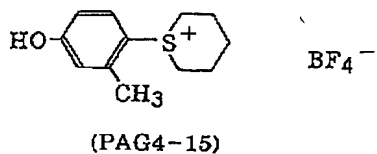
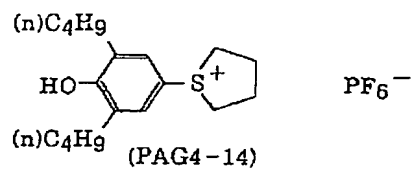
【0079】

【化38】

【0078】

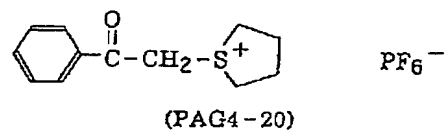
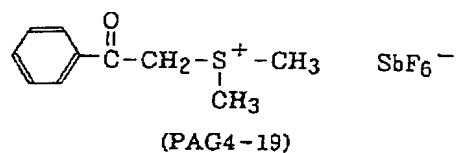
【化37】

53

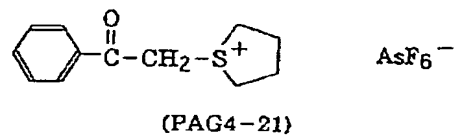


【0080】
【化39】

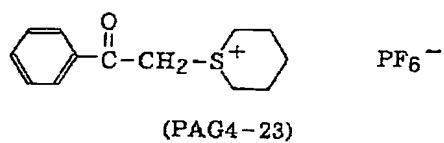
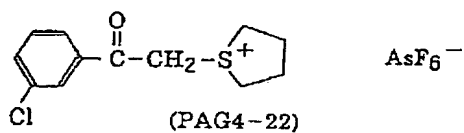
54



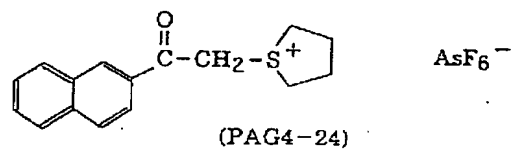
10



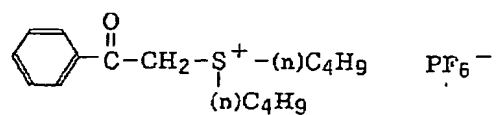
20



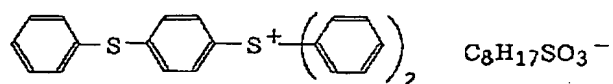
30



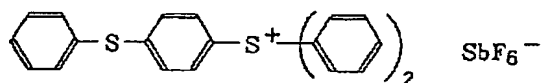
【0081】
【化40】



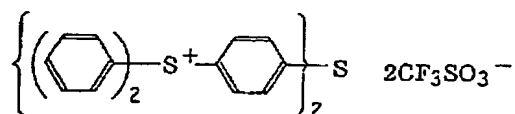
(PAG4-25)



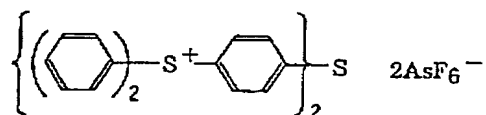
(PAG4-26)



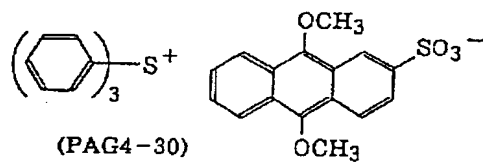
(PAG4-27)



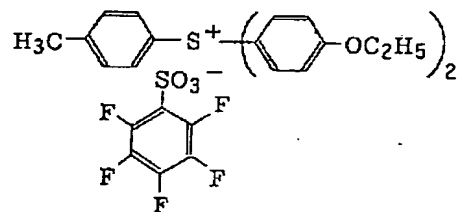
(PAG4-28)



(PAG4-29)



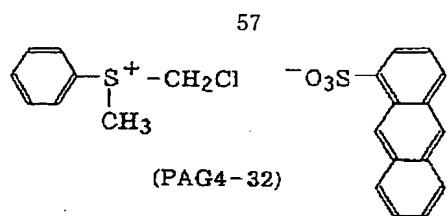
(PAG4-30)



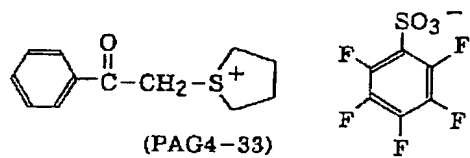
(PAG4-31)

【0082】

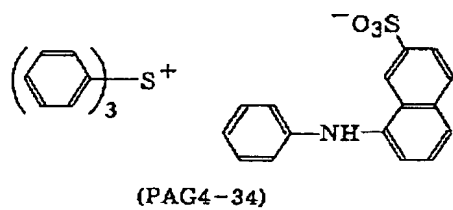
【化41】



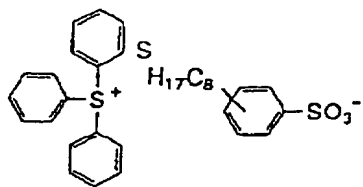
【0083】
【化42】



10

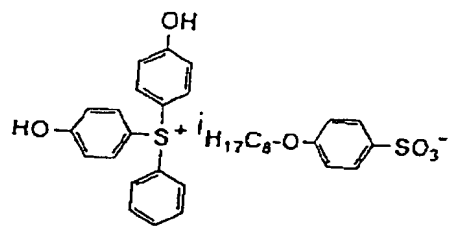


59

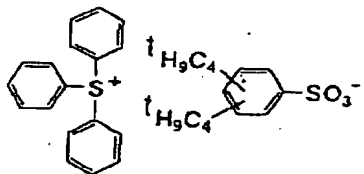


(PAG4-35)

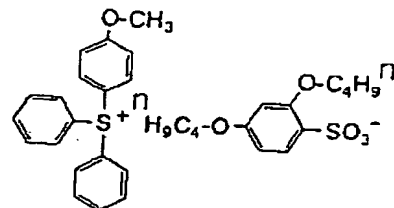
60



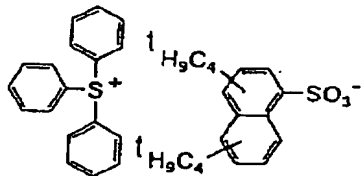
(PAG4-36)



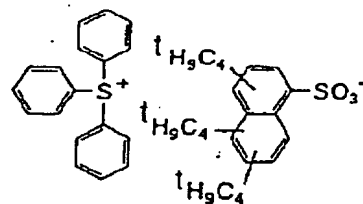
(PAG4-37)



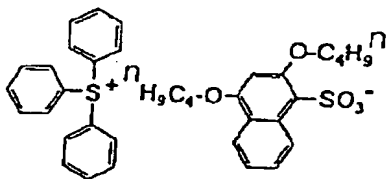
(PAG4-38)



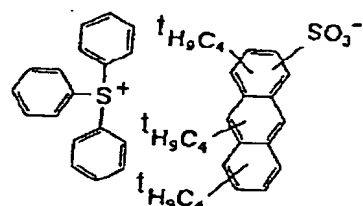
(PAG4-39)



(PAG4-40)



(PAG4-41)

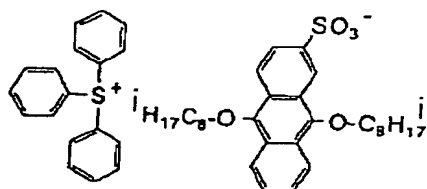


(PAG4-42)

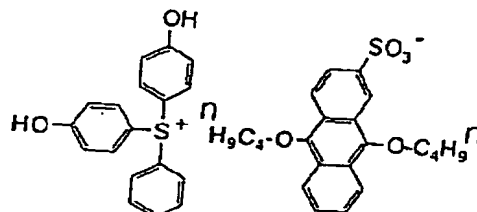
【0084】

【化43】

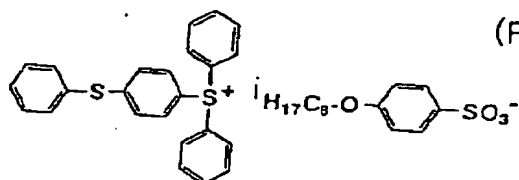
61



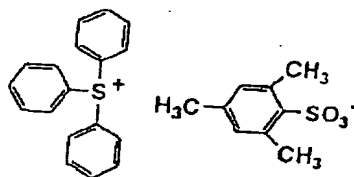
(PAG4-43)



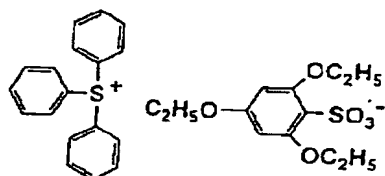
(PAG4-44)



(PAG4-45)



(PAG4-46)



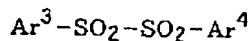
(PAG4-47)

【0085】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

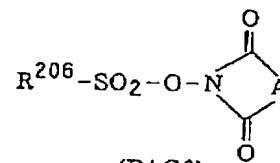
【0086】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0087】

【化44】



(PAG5)



(PAG6)

【0088】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

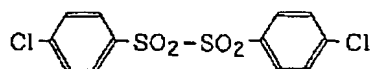
【0089】

【化45】

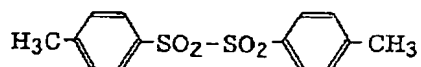
(33)

特開平10-221854

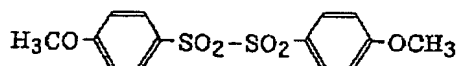
63



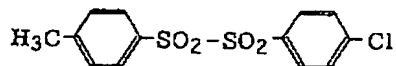
(PAG5-1)



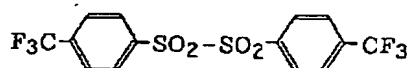
(PAG5-2)



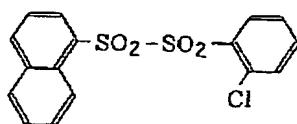
(PAG5-3)



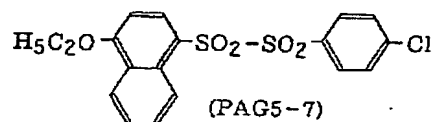
(PAG5-4)



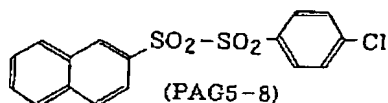
(PAG5-5)



(PAG5-6)

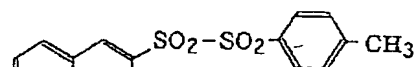


(PAG5-7)

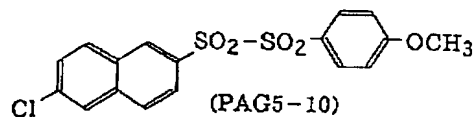


(PAG5-8)

64

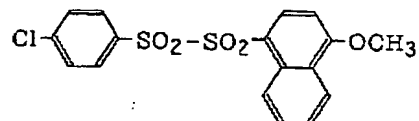


(PAG5-9)

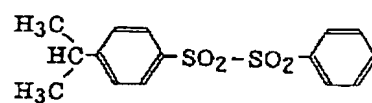


(PAG5-10)

10

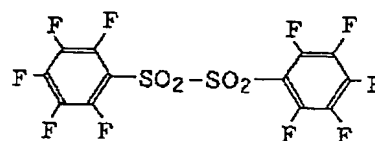


(PAG5-11)

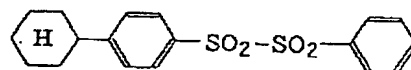


(PAG5-12)

20



(PAG5-13)



(PAG5-14)

30

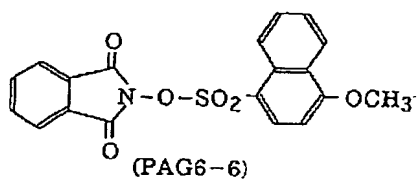
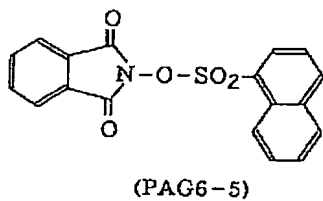
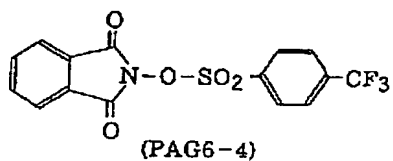
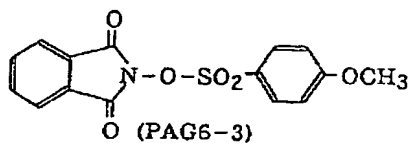
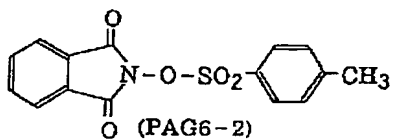
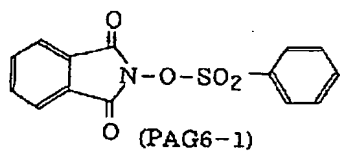
【0091】

【化47】

【0090】

【化46】

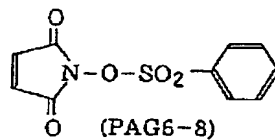
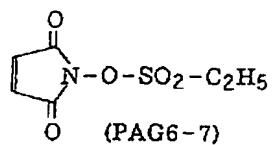
65



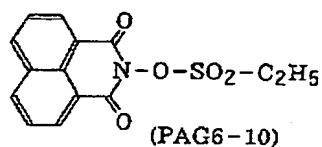
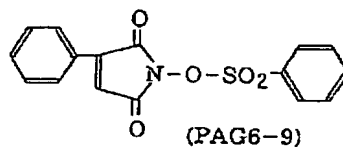
【0092】

【化48】

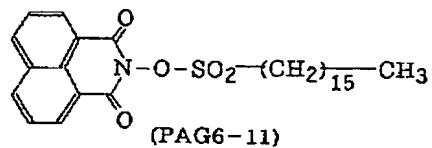
66



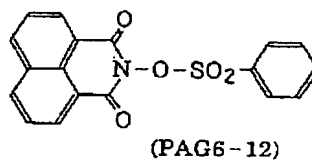
10



20



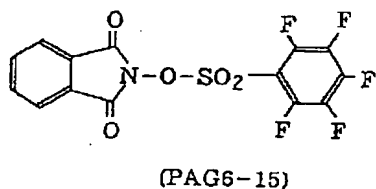
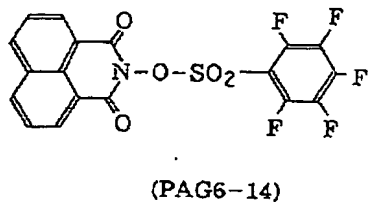
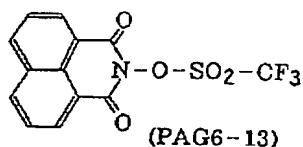
30



【0093】

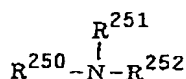
【化49】

67



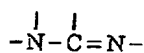
【0094】本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物であることが好ましい。

*

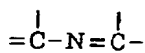


…(A)

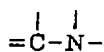
ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{254} と R^{255} は互いに結合して環を形成してもよい。



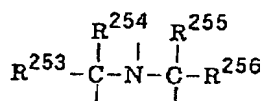
…(B)



…(C)



…(D)



…(E)

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0098】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もし

*【0095】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0096】本発明の組成物に有機塩基性化合物を用いることのできる。これにより、保存時の安定性向上及びPEDによる線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)構造を挙げることができる。

【0097】

【化50】

くはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のア

ミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジェチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0099】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0100】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0101】好適な界面活性剤は、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエ

チレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロノ. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)などを挙げるができる。

【0102】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。好ましい添加量は、組成物(溶媒を除く)100重量部に対して、0.0005~0.01重量部である。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げるができる。

【0103】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ベリレン、

フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9、10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1、2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1、3-ジアザ-1、9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1、2-ナフトキノ、3、3'-カルボニルビス(5、7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0104】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2、3、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 α 、 α' 、 α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1、3、5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1、1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0105】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0106】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0107】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0108】

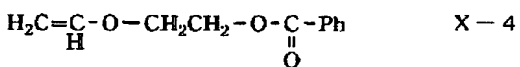
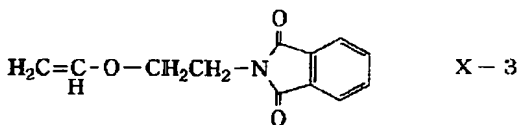
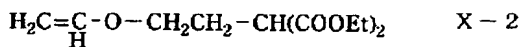
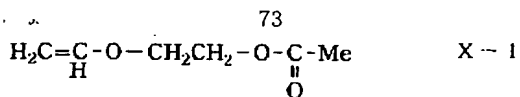
【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔合成例I-1 ビニルエーテルの合成〕クロロエチルビニルエーテル256g(2.4モル)と酢酸ナトリウム82g(1.0モル)及びテトラ-n-ブチルアンモニウムヨード2gを混合し、80~90℃で8時間加熱還流した。室温まで冷却後、生成した塩を濾別し、200mlのジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出液を、先の反応混合物と合わせ、エーテル及び未反応のクロロエチルビニルエーテルをエバポレーターにより除去した。得られたオイル分をカルシウムハイドライド存在下2回減圧蒸留し、下式X-1で示す無色の2-アセトキシエチルビニルエーテルを得た。

【0109】〔合成例I-2、I-3およびI-4〕合成例I-1と同様にして、N、N-ジメチルホルムアミドを溶媒に用い、クロロエチルビニルエーテルとジエチルマロン酸のナトリウム塩から下式X-2で示すエチル(2-(ビニルオキシ)エチル)マロネートを、またクロロエチルビニルエーテルとフタルイミドカリウム塩から下式X-3で示す2-ビニルオキシエチルフタルイミドを、またクロロエチルビニルエーテルと安息香酸ナトリウムから下式X-4で示す2-ベンゾイルオキシエチルビニルエーテルを得た。(メタノールより再結晶)

【0110】

【化51】



【0111】〔合成例II-1〕p-アセトキシスチレン 32.4g (0.2モル) を酢酸ブチル 120ml に溶解し、窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033g を2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7g (0.19モル) / 水 50ml の水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200ml に溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン) アルカリ可溶性樹脂A-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は15000であった。

【0112】〔合成例II-2〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー 35.25g (0.2モル) およびスチレンモノマー 5.21g (0.05モル) をテトラヒドロフラン 100ml に溶解した。窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033g を2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150ml に溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈 *

合成例II-4で得られたアルカリ可溶性樹脂A-4

20g

テトラヒドロフラン

80ml

合成例I-1で得られたビニルエーテルX-1

7.58g

をフラスコ中で混合し、

p-トルエンスルホン酸

10mg

を添加して、室温下18時間攪拌した。反応液を、超純水 5L 中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。得られた樹脂を真空乾燥器中で70℃下、12時間乾燥

*し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200ml に溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 共重合体アルカリ可溶性樹脂A-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12000であった。

【0113】〔合成例II-3〕p-アセトキシスチレン 32.4g (0.2モル) およびメタクリル酸メチル 7.01g (0.07モル) を酢酸ブチル 120ml に溶解し、窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033g を2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 200ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7g (0.19モル) / 水 50ml の水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200ml に溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル) 共重合体アルカリ可溶性樹脂A-3を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10000であった。

【0114】〔合成例II-4〕日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (VP8000) をアルカリ可溶性樹脂A-4とした。重量平均分子量は9800であった。この樹脂A-4 50g をテトラヒドロフラン 200ml に溶解し、アセチルクロライド 3.27g (0.042モル) を加え、攪拌、トリエチルアミン 4.21g (0.042モル) を滴下した。その後、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-アセトキシスチレン) 共重合体アルカリ可溶性樹脂A-5を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10000であった。

【0115】〔合成例III-1〕

し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-1を得た。

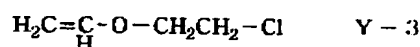
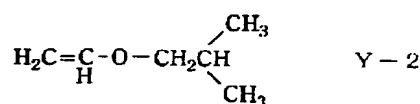
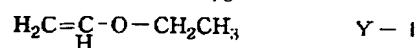
【0116】〔合成例III-2~III-10〕表1に示し

たアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、合成例III-1と同様にして本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-2～B-10を得た。

【0117】〔合成例IV-1～IV-4〕表1に示したアルカリ可溶性樹脂と、エチルビニルエーテルY-1またはイソブチルビニルエーテルY-2更にクロロエチルビニルエーテルY-3を用い、本発明に係わらない置換基を有するアルカリ可溶性樹脂C-1～C-4を得た。

【0118】

【化52】



【0119】

10 【表1】

表1 樹脂の合成結果

合成例	樹脂番号	アルカリ可溶性樹脂		ビニルエーテル		分子量	分子量分布
		種類	量(g)	種類	量(g)		
III-1	B-1	A-4	20	X-1	7.58	10300	1.07
III-2	B-2	A-4	20	X-2	13.42	10200	1.07
III-3	B-3	A-4	20	X-3	12.66	10500	1.08
III-4	B-4	A-4	20	X-4	11.20	10400	1.08
III-5	B-5	A-1	20	X-1	6.50	15500	3.00
III-6	B-6	A-2	20	X-1	5.20	12700	2.50
III-7	B-7	A-3	20	X-1	4.55	10500	2.00
III-8	B-8	A-5	20	X-1	5.85	11000	1.09
III-9	B-9	A-2	20	X-2	9.20	12900	2.60
III-10	B-10	A-5	20	X-4	11.52	10600	1.08
IV-1	C-1	A-4	20	Y-1	4.20	10500	1.07
IV-2	C-2	A-4	20	Y-2	5.84	10600	1.07
IV-3	C-3	A-2	20	Y-1	2.88	12500	2.60
IV-4	C-4	A-5	20	Y-3	4.50	10500	1.07

【0120】

* * 【表2】

表2 実施例及び比較例

	番号	樹脂	光酸発生剤	有機塩基化合物
実施例	1	B-1 (1.60g)	D-1 (0.080g)	E-3 (0.005g)
	2	B-2 (1.55g)	D-1 (0.080g)	E-3 (0.004g)
	3	B-3 (1.55g)	D-1 (0.080g)	E-3 (0.004g)
	4	B-4 (1.60g)	D-1 (0.080g)	E-3 (0.005g)
	5	B-5 (1.55g)	D-1 (0.080g)	—
	6	B-6 (1.55g)	D-1 (0.080g)	E-1 (0.003g)
	7	B-7 (1.60g)	D-2 (0.080g)	—
	8	B-8 (1.55g)	D-2 (0.080g)	E-2 (0.003g)
	9	B-9 (1.55g)	D-3 (0.080g)	—
	10	B-10 (1.60g)	D-3 (0.080g)	E-3 (0.004g)
	11	B-1 (1.55g)	D-2 (0.080g)	E-2 (0.003g)
	12	B-1 (1.60g)	D-2 (0.080g)	—
比較例	1	C-1 (1.55g)	D-1 (0.080g)	E-3 (0.005g)
	2	C-2 (1.55g)	D-1 (0.080g)	E-3 (0.005g)
	3	C-3 (1.60g)	D-2 (0.080g)	—
	4	C-4 (1.55g)	D-2 (0.080g)	E-2 (0.003g)

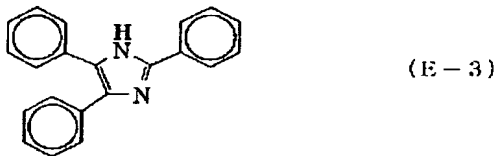
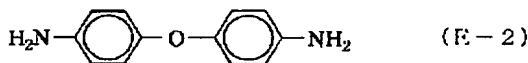
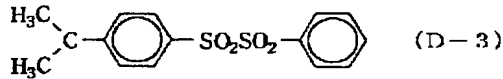
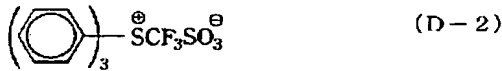
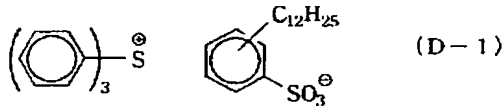
【0121】（実施例1～12、比較例1～4）

〔感光性組成物の調製と評価〕表2に示す各素材をPGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）8gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、ス

ピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.8μmのレジスト膜を得た。また、実施例に用いた各光酸発生剤および有機塩基化合物を以下に示す。

【0122】

【化53】



*【0123】このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステッパ（NA=0.45）を用いて露光を行った。露光後100℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウム hidroオキサイド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハ上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表3に示す。解像力は0.40μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。パターンの表面の窪みは0.30μmL/Sマスクパターントップの走査型電子顕微鏡による観察結果により、窪みのないものを○、窪みの若干見られるものを△、顕著なものを×で示した。また、基板との密着性は、現像後のパターン倒れの有無で判断し、パターン倒れの無いものを○、若干認められるものを△、顕著なものを×で示した。

【0124】

【表3】

20

*

表3 レジスト評価結果

	番号	限界解像力 μm	パターントップ の窪み	基板との密着性
実施例	1	0.25	○	○
	2	0.25	○	○
	3	0.26	○	○
	4	0.26	○	○
	5	0.25	○	○
	6	0.26	○	○
	7	0.25	○	○
	8	0.26	○	○
	9	0.26	○	○
	10	0.25	○	○
	11	0.26	○	○
	12	0.26	○	○
比較例	1	0.27	△	△
	2	0.27	△	×
	3	0.27	×	△
	4	0.27	△	△

【0125】表3の結果から明らかなように、本発明に係わる各実施例のポジ型フォトレジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のフォトレジスト組成物は、限界解像力及びパターントップの窪み、及

び基板との密着性において不満足なものであった。

【0126】

【発明の効果】本発明は、高解像力を有し、かつパターントップの窪みを発生させず、基板との密着性の良好な

レジストパターンを形成する優れた化学増幅型ポジ型フ

ォトレジスト組成物を提供するという効果を奏する。